

高分子電解質水溶液中における水和水の並進・回転運動性に関する研究

著者	小川 翼
号	55
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4487号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61834

お がわ つばさ
 氏 名 小 川 翼
 授 与 学 位 博士 (工学)
 学位授与年月日 平成23年3月25日
 学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項
 研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料システム工学専攻
 学 位 論 文 題 目 高分子電解質水溶液中における水和水の並進・回転運動性に関する研究
 指 導 教 員 東北大学教授 鈴木 誠
 論文審査委員 主査 東北大学教授 鈴木 誠 東北大学教授 原 信義
 東北大学教授 小山 裕 東北大学准教授 前川 英己

論文内容要旨

本研究はプロトン導電性材料、潤滑材料、含水(保水)性膜材料などとして有用な電解質高分子の高機能化・多機能化のための設計指針として電解質高分子中の水和水の運動性に着目する。そのために、電解質高分子水溶液の水和水の並進・回転運動性をそれぞれ PFG-SE NMR 法、誘電緩和分光法を用いて解析を行い、水和水構造を明らかにすることを目的とする。この目的を達成するための具体的に行った研究内容を以下に記す。

直鎖型電解質高分子水溶液中における水和水の回転運動性・並進運動性評価

電解質高分子のモデルとして側鎖に負の水和を示すスルホ基を有する Poly (2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid) (PAMPS) に焦点を当てる。誘電緩和分光により解離したスルホ基を持つ PAMPS 水溶液中の水和水の回転運動性を測定・解析する。次に、周囲の水の並進運動性の測定を PFG-SE NMR 法により行う。PAMPS 周囲の水の拡散係数の結果とあわせて粘度測定を元に算出したポリマー鎖間の重なり合いや絡み合いの効果や、ポリマー鎖間の電気二重層斥力の効果を含めて議論を行う。誘電緩和分光法、PFG-SE NMR 法それぞれの結果を元に、電解質高分子周囲の水の回転運動性と並進運動性の関係を考察する。

PAMPS 水溶液中 5 mg/mL の誘電緩和分光測定を行った所、得られたスペクトルは 3 つの緩和成分で表され、それぞれの緩和周波数は $f_{c1} = 22.48$ GHz, $f_{c2} = 5.85$ GHz, $f_{c3} = 0.251$ GHz となった。 $f_{c1} > 17$ GHz の緩和成分は HMW 緩和に由来すると帰属され、PAMPS にはハイパーモバイル水(HMW)が存在していると考えられた。

HMW を有する PAMPS で PFG-SE NMR 測定を行った結果を Fig 1 に示す。～10 mg/mL の濃度領域において PAMPS 水溶液中で $D_{\text{solution}}/D_{\text{water}} > 1$ となる水を発見した。この水は、PAMPS の濃度が 2.18 mg/mL の時に $D_{\text{solution}}/D_{\text{water}} = 1.04$ の最大値を示した。この水は、高分子化により、また荷電化することにより形成することを確認した。一方、対イオン H^+ より Na^+ に変換した場合も、程度は低い $D_{\text{solution}}/D_{\text{water}} > 1$ となる水を見出した。こ

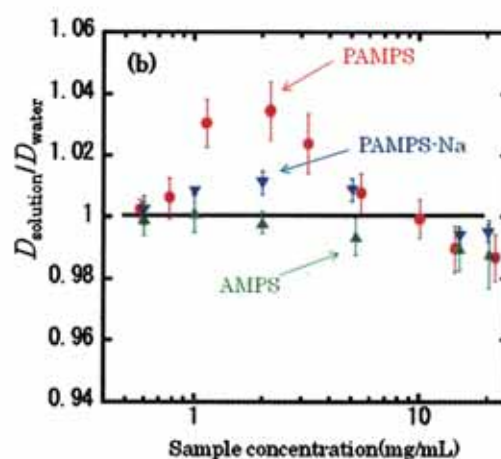


Fig 1 PAMPS AMPS PAMPS-Na 中の水の拡散係数濃度依存性。純水の拡散係数で規格化

れは対イオンが PAMPS ポリマーの水和水の並進運動性に寄与し得ることを示すものであった。PAMPS-Na 水溶液中の $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}}$ の増加量は PAMPS に比べ約 1/2 に低下した ($D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}} = 1.01$)。音叉振動式粘度計により、PAMPS 及び PAMPS-Na の溶液の粘度を測定した。高分子鎖同士の重なり合い濃度 c^* はそれぞれ、0.078 mg/mL、0.072 mg/mL となり、絡み合い濃度 c_e は共に 15 mg/mL であった。PAMPS 水溶液の $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}} > 1$ となる濃度領域は、高分子鎖が一部重なり合った状態で存在していると考えられた。デバイ長および排除体積モデルを用いて高分子鎖間の静電反発が起きる溶液濃度を算出した結果、およそ 3 mg/mL と算出された。PAMPS、PAMPS-Na 溶液の 3 gmv/mL の急激な粘度上昇及び、2.18 mg/mL に存在する $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}}$ のピークは静電的な反発力に起因していることが示唆された。一方で、 $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}} < 1$ となる濃度領域 (溶液濃度 10 mg/mL 以上) では、高分子鎖同士が複雑に絡み合い水和層を共有することで拡散係数が低下したと推察された。

樹状型電解質高分子水溶液における水和構造の pH 依存性

直鎖型の電解質高分子中の水の拡散は、高分子鎖同士の重なり合いや絡み合いといった相互作用の影響を強く受けることが明らかとなった。一方で、ラジカル重合で合成した直鎖型高分子は幅広い分子量分布を持ち、分子量の差が粘度変化に大きな影響を与えることにより水和水への影響を与える事が示唆される。電解質高分子周りの水和水の運動性を研究する上で、分子量が一意に定められ、高分子鎖同士の重なり合いや絡み合いといった相互作用の影響が直鎖型の電解質高分子よりも少ないモデルを選択することで、より正確な水和情報が得られるのではないかと考えられる。そこで、樹状型荷電高分子 PAMAM デンドリマーは分子量が世代により一意に決定し、pH をコントロールすることで分子内の荷電状態 (電荷密度) をコントロールできることに着目し、この球状構造を示す PAMAM デンドリマー世代 4 を電解質高分子のモデルとして設定し、PFG-SE NMR 法による水和水の並進運動性及び、誘電緩和分光法による水和水の回転運動性をそれぞれ異なる荷電状態 (pH 4.00, pH 7.50~9.00, pH 11.00) において測定、解析を行うことで、電解質高分子周りの水和水の運動性に関する情報を得ることを目的とする。

外殻の一級アミンのみが荷電した PAMAM(G4) デンドリマー pH 7.50 中の水の拡散係数のデンドリマー濃度依存性を測定した結果を Fig2 に示す。5 mg/mL 以下の濃度領域で、 $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}} > 1$ となる水を観測した。また、この水は 5 mg/mL 以下の濃度領域で PAMAM(G4) デンドリマー濃度が増加することで単調増加した。 $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}}$ の最大値は 1.03 であった。一方で、5 mg/mL 以上の濃度領域では常に、 $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}} < 1$ となった。5 mg/mL 以上の PAMAM(G4) デンドリマー水溶液中の水の拡散係数は濃度依存性が無く、前章の PAMPS 水溶液中の水の拡散係数濃度依存性の時に観測された、濃度とともに拡散係数が単調減少する傾向は確認されなかった。

PAMAM(G4) デンドリマー水溶液中の $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}} > 1$ が得られた濃度領域 (5 mg/mL 以下) において、異なる pH (4.00, 8.30, 11.00) の PAMAM(G4) デンドリマー中の水の拡散係数デンドリマー濃度依存性を測定した結果を Fig3 に示す。同一濃度において溶液の pH が低下するほど $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}}$ の値は上昇した。 $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}}$ の最大値は外殻の一

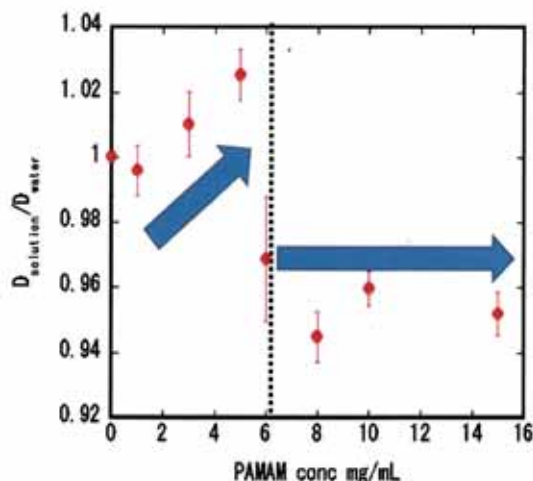


Fig 2 PAMAM (G4) デンドリマー pH7.50 水溶液中の拡散係数濃度依存性。純水の拡散係数により規格化。

級アミン及び内殻の三級アミンがともに荷電したpH4.00において、1.04 を示した。一級、三級アミンがともに非荷電状態の pH 11.00 では、 $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}} > 1$ となる水は存在せず、 $D_{\text{solution}}/D_{\text{Water}}$ の値は単調減少した。

異なる pH (4.00, 7.50, 11.00) の PAMAM(G4) デンドリマー水溶液の誘電緩和分光を行った所、pH4.00 (f_2, f_3) = (9.01, 0.201) GHz, pH7.50 (f_2, f_3) = (9.32, 0.264) GHz, pH 11.00 (f_2, f_3) = (9.07, 0.332) GHz にそれぞれ緩和ピークを確認した。 f_3 は pH 調整用

に滴下した HCl が対イオンの Cl⁻ として存在することによるカチオン雲の影響であると考えられる。そのため、pH が低下するほど緩和強度 δ_3 の値は大きくなっている。 f_2 はデンドリマー内部のアミド

結合が高密度で存在し、その周囲の拘束水成分が強く観測されたため、直鎖型電解質高分子 PAMPS の f_2 とは異なる値を示したと推察される。また、全ての pH 状態で HMW は観測されなかった。緩和周波数を固定した Fixed- ϕ 解析の結果より pH が低下し電荷密度が高くなるにつれ拘束水成分(δ_3)は減少した。Fixed- ϕ 解析の各 pH における δ_3 の値は pH (4.00, 7.50, 11.00) = (51.37, 57.35, 59.51) であった。

樹状型電解質高分子水溶液における水和構造のポリマー鎖及び分子量(世代)の依存性

PAMAM(G4) デンドリマーの水和水には HMW が存在せず、水和状態に pH の依存性が無いことが示唆された。これまでの直鎖型電解質高分子やタンパク質周りの誘電緩和分光測定により得られた HMW の知見より、HMW の形成には高い電荷密度が密接に関わっていると考えられる。しかしながら高世代で外表面部には荷電した一級アミンが高密度で存在しているのにもかかわらず PAMAM(G4) デンドリマーには HMW が観測されなかった。この結果から推測できることとして、HMW の形成には溶質の電荷密度以外の影響があると考えられる。直鎖型電解質高分子とデンドリマーとの大きな差異はその分子構造にある。これまでに HMW が確認された電解質高分子は、主鎖もしくは側鎖に荷電基を有し側鎖及び分子全体が揺らぎを持った構造である。一方で、デンドリマーはコアを中心に放射状に広がった構造を有し、世代が増加するにつれその外表面の電荷密度が高くなり、分子鎖が非常に密集した構造となる。以上を踏まえ、デンドリマーの樹状型構造に着目し、水和構造の形成機構をポリマー鎖の構造及び、デンドリマーの世代の2つの観点において着目し、それぞれ誘電緩和分光測定、解析を行う。

側鎖に一級アミンを有するアミド結合による直鎖型電解質高分子のポリ(L-リジン)・HBr の荷電状態での水和水層中には $f_{cl} = 19.10$ GHz の HMW の緩和成分が確認された。同様に、主鎖に三級アミン、側鎖に三級及び一級アミンを有するポリエチレンジアミン分岐水溶液水和水層中には $f_{cl} = 19.51$ GHz の HMW の緩和成分が確認された。同等の分子量を持つ PAMAM(G4) デンドリマーには HMW が存在しなかった。また、ポリ(L-リジン)・HBr と PAMAM(G4) デンドリマーの拘束水成分の緩和周波数(f_2)を比較すると、PAMAM デンドリマーはアミド結合周りの水和の緩和ピーク由来の約 9 GHz、ポリ(L-リジン)・HBr は疎水基周りの拘束水由来の 5 ~ 6GHz の緩和ピークがそれぞれ観測された

PAMAM(G0) デンドリマー、pH 4.00 において $f_{cl} = 18.56$ GHz, G0 pH 7.50 において $f_{cl} = 20.51$ GHz, G2 pH 7.50 において $f_{cl} = 18.99$

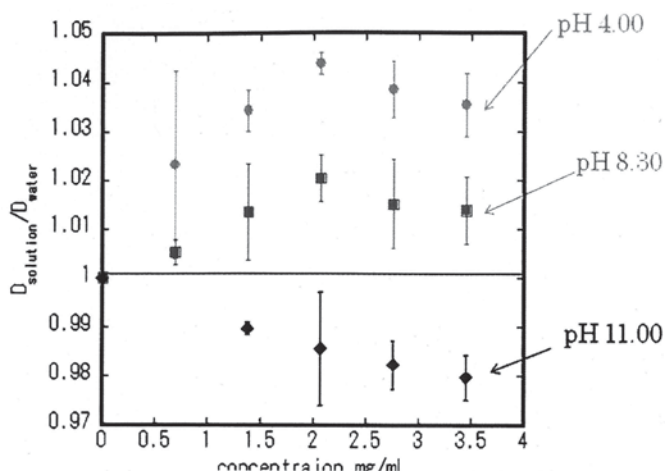


Fig 3 PAMAM(G4) デンドリマー pH4.00 8.30 11.00 水溶液中の水の拡散係数のデンドリマー濃度及び pH 依存性。純水の拡散係数により規格化。

GHzにそれぞれ HMW の緩和ピークを観測することに成功した。これにより、PAMAM の低世代(G0 ~ 2)かつ外表面の一級アミンのみが荷電した pH 帯において HMW 成分が観測された。一方で、すべての世代において pH 11.00 の非荷電状態では HMW は観測されなかった。拘束水成分の緩和周波数(f_{cl})の値に関して、HMW を有する G0 pH (4.00, 7.50)及び G2 pH (7.50)は 8 GHz 程度の緩和周波数を示したのに対し、HMW の緩和成分のない他の測定結果では 9 GHz 以上の値を示した。

デンドリマー世代間の違いによる水和状態の差を比較するため、同一 pH (4.00, 7.50, 11.00)の緩和周波数の平均をとった、Fixed- ϕ 解析を行った。その結果を Fig4 に示す。一定体積 ϕ 内における水和成分を比較すると、低世代かつ外表面の一級アミンのみが荷電した酸性～中性付近においてもっとも HMW は観測された。一方、世代の増加、pH が上昇するほど拘束水の緩和周波数(f_{cl})の成分量が増加した。また、pH の違いによる水和状態の比較を Fixed- ϕ によって行った。世代が上昇するにつれ、 f_{cl} の割合が増加した。HMW の成分を有する G0, G2 では外表面のみが荷電する pH 7.50 で最も多くの HMW 成分(f_{cl})が確認された。

世代が上昇するに伴い表面のアミン同士は接近し、表面の電荷密度が上昇するが、HMW はデンドリマーの世代上昇とともに消失した。外表面の官能基の水和への影響を調べるために、PAMAM-OH(G4)デンドリマーの誘電緩和分光測定を行った。同一 pH で外表面に一級アミンを有する PAMAM(G4)デンドリマー pH 4.00 との Fixed- ϕ 解析結果より、両者の水和状態に大きな差はないことが確認された(δ_{PAMAM} , $\delta_{\text{PAMAM-OH}}$) = (55.34, 55.78)。これにより、PAMAM(G4)デンドリマーの構造において、外表面の官能基の選択が HMW 形成を含めた水和状態に与える影響が低世代に比べ非常に小さいものであると考えられた。

世代の異なる PAMAM デンドリマー水溶液及びポリエチレンイミン分岐、ポリ(L-リジン)の誘電緩和分光測定結果より、HMW の形成には電荷密度の高さ以外にも荷電基を有する分子鎖の自由度が関係しているのではないかと考えられる。HMW の形成には、高い自由度を持った側鎖の揺らぎにより隣接する一級アミンによる電場の形成が関わっているのではないかと考えられる。

総括

以上の内容より、電解質高分子水溶液における水和水の並進・回転運動性測定から、水和構造を提示し得た。本研究で得られた電解質高分子周りの水和水の並進運動性、回転運動性に関する知見は、負の水和、HMW を考慮した新規電解質高分子材料の創成への新たな観点として期待できる。

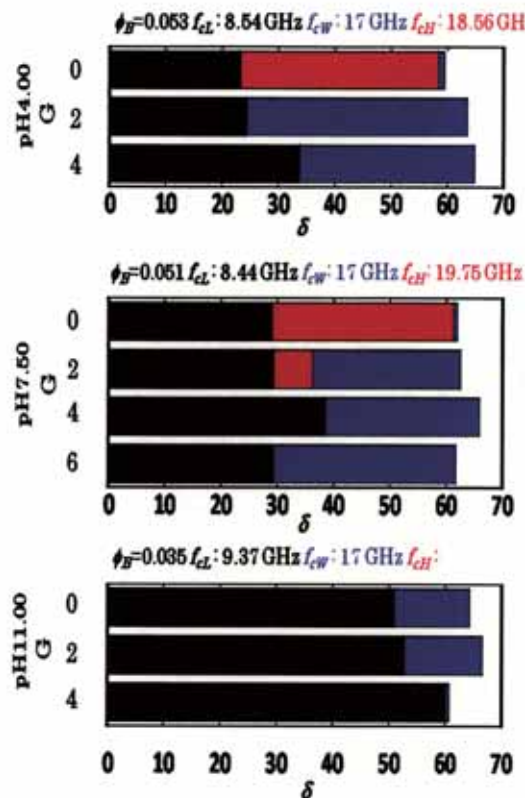


Fig 4 PAMAM デンドリマー、pH 固定 Fixed- ϕ 解析による誘電緩和パラメータ

論文審査結果の要旨

小川 翼氏の論文は「高分子電解質水溶液中における水和水の並進・回転運動性に関する研究」と題し、全6章からなる。第1章序論では、電解質の水溶液中での水和水現象に関するこれまでの研究を概説し、イオンが周囲の溶媒である水の性質におよぼす影響についてまとめている。その中でとくに水分子間の水素構造ネットワークを弱める、いわゆる「負の水和」あるいは「水の構造破壊作用」を示すイオンの存在に注目し、このような現象が、高分子電解質においても観測されるのかどうかに着目している。この現象を解明し、高分子材料に水の構造破壊作用機能を付与することは、プロトン導電性材料、潤滑材料、含水性膜材料の高機能化・多機能化のための設計指針として有用な情報を提供するとしている。そこでこの研究は、電解質高分子水溶液中における水和水の並進・回転の両運動性をそれぞれ PFG-SE NMR 法、誘電緩和分光法を用いて解析し、電解質高分子の水中での水和水状態を明らかにすることを目的としている。第2章では、PFG-SE NMR 法による水の並進拡散係数の測定を、誘電緩和分光法による回転緩和応答の測定について原理と方法を詳述している。さらに電解質高分子の水中での広がりを議論するために音叉振動型粘度計による高分子濃度と粘度の関係を調べ、高分子鎖の広がりについての情報を得る方法を述べている。第3章では、直鎖型電解質高分子水溶液中における水和水の回転運動性・並進運動性について測定し評価を行っている。その結果、誘電緩和分光法によって、ポリアクリルアミド2メチルプロパンスルホン酸 (PAMPS) 水溶液中では、0.2 から 26 GHz の範囲では、3つのデバイ緩和成分で表現でき、高周波側から順にそれぞれハイパーモバイル水成分、拘束水成分、スルホ基周りイオン雲のゆらぎと帰属した。PFG-SE NMR 法では、高分子濃度が 10mg/mL 以下の範囲では、バルクの水の拡散係数より高い値を観測した。対イオンをプロトンに Na^+ イオンで置換してもその傾向は観測された。これらは高分子水溶液では初めての発見である。第4章では、樹状型電解質高分子水溶液中における水和水構造の pH 依存性について述べている。第3章では直鎖型を扱ったのに対し、樹状型の電解質高分子では、分子量や構造を精密に制御できる。これを PFG-SE NMR 法、誘電緩和分光法を用いて解析した。この結果、世代4のデンドリマー水溶液の水の並進運動性では、pH 7.5 では一級アミンのみが解離しており、そのときバルクの水より高い拡散係数が観測された。しかしより低い pH では、解離が進むにもかかわらず水の拡散係数はバルクの水より低い結果が得られた。誘電緩和分光法による測定では、すべての pH でハイパーモバイル水の成分は観測されなかった。このように、直鎖型高分子とは異なる周囲への水への影響を及ぼすことを明らかにした。第5章では、樹状型高分子の水和水状態の世代依存性について調べた結果を述べている。その結果、世代が低い場合には、周りの水の並進運動性を高める効果が観測されたが、分岐構造をもつ世代ではそれは観測されなくなった。回転緩和運動性の測定でも世代0と世代2ではハイパーモバイル水が観測されたが、世代4では観測されないことが明らかになった。このように、電解質高分子では分子構造により周りの水に及ぼす影響の違いを明らかにした。今回の論文は電解質高分子の水和水状態を水の並進運動性および回転運動性から明らかにしたもので、負の水和やハイパーモバイル水の効果を考慮した新規高分子材料の創成に有用な知見を提供するものである。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。